

JP 2002308995 A WPI.txt

AN 2003-270868 [27] WPIDS
 DNN N2003-214817 DNC C2003-071530
 TI Manufacture of carbon black-dispersed polyimide precursor solution for polyimide articles, involves dispersing carbon black in presence of amine compound, and mixing carbon black-dispersed solution and polyamic acid.
 DC A26 A32 A89 P84
 PA (ISTI-N) IST KK
 CYC 1
 PI JP 2002308995 A 20021023 (200327)* 7p C08J003-09 <--
 ADT JP 2002308995 A JP 2001-113505 20010412
 PRAI JP 2001-113505 20010412
 IC ICM C08J003-09
 ICS B29C041-08; C08J005-00; C08K003-04; C08L079-08; G03G015-16; G03G015-20
 ICI B29K079:00, B29L023:00
 AB JP2002308995 A UPAB: 20030429
 NOVELTY - Carbon black is dispersed in the presence of an amine compound to form a carbon black-dispersed solution which is then mixed with polyamic acid to produce the carbon black-dispersed polyimide precursor solution. The amine compound is a diamine compound.
 DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:
 (1) Carbon black-dispersed polyimide precursor solution; and
 (2) Polyimide tubular article.
 USE - For producing carbon black-dispersed polyimide precursor solution used for forming polyimide tubular article (both claimed).
 ADVANTAGE - A uniform dispersion of carbon black and a favorable polyimide precursor solution are obtained.
 DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the manufacture process of a carbon black-dispersed polyimide precursor solution. (Drawing includes non-English language text).
 Dwg. 1/1
 FS CPI GMPI
 FA AB; GI
 MC CPI: A05-J01A; A05-J01B; A08-R03; A12-H02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-308995
(P2002-308995A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 J 3/09	CFG	C 0 8 J 3/09	CFG 2 H 0 3 3
B 2 9 C 41/08		B 2 9 C 41/08	2 H 2 0 0
C 0 8 J 5/00		C 0 8 J 5/00	4 F 0 7 0
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	4 F 0 7 1
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A 4 F 2 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-113505 (P2001-113505)

(22) 出願日 平成13年4月12日 (2001. 4. 12)

(71) 出願人 598122050

株式会社アイ・エス・ティ
滋賀県大津市一里山5丁目13番13号

(72) 発明者 谷 庸治

滋賀県大津市一里山5丁目13番13号 株式
会社アイ・エス・ティ内

(72) 発明者 嶋田 彰

滋賀県大津市一里山5丁目13番13号 株式
会社アイ・エス・ティ内

(74) 代理人 100074332

弁理士 藤本 昇 (外5名)

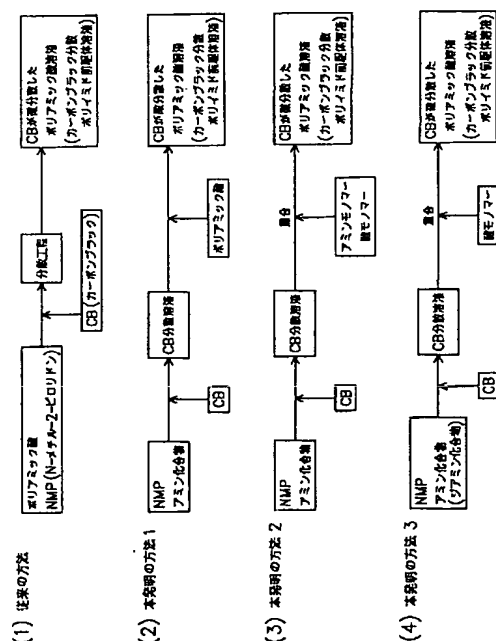
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体溶液の製造方法、ポリイミド前駆体溶液、及び、ポリイミド管状物。

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、カーボンブラックの分散性が良好なポリイミド前駆体溶液、及び、この前駆体溶液を容易に製造する方法を提供すること、並びに、カーボンブラックの分散性が良好なポリイミド管状物を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、カーボンブラックをアミン化合物の存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液とし、カーボンブラック分散溶液とポリアミック酸とを混合するカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンブラックをアミン化合物の存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液とし、該カーボンブラック分散溶液とポリアミク酸とを混合することを特徴とするカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造方法。

【請求項2】 カーボンブラックをアミン化合物の存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液とし、該カーボンブラック分散溶液中でポリアミク酸を重合させることを特徴とするカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造方法。

【請求項3】 アミン化合物がジアミン化合物である、請求項1又は2に記載のカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造方法。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の方法によって製造されたカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液。

【請求項5】 請求項4に記載のカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液がイミド転化されてなるポリイミド樹脂が、管状に成形されてなることを特徴とするポリイミド管状物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンブラックの分散が良好なポリイミド前駆体溶液、及び、この前駆体溶液の製造方法、並びに、この前駆体溶液から成形されてなるポリイミド管状物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂は、優れた機械的特性、耐熱性、及び、化学的特性を有しており、従来、例えば、ポリイミド樹脂が管状に成形されたポリイミド管状物は、電子写真複写機やレーザービームプリンター等のトナー画像の中間転写ベルトや熱定着ベルト等として多種の用途に使用されている。ここでは、これらの用途の中で、電子写真複写機やレーザービームプリンター等に用いられるトナー画像の中間転写ベルトを例にとり、ポリイミド樹脂及びポリイミド前駆体溶液に於けるカーボンブラックの分散に関する種々の問題について説明する。

【0003】従来、電子写真技術を利用したカラーレーザープリンター、或いは、カラー複写機等の画像成形に於いては、シアン、イエロー、マゼンタ、ブラックの基本色のトナーを用いて感光ドラム表面に画像を形成させた後、個々のトナー画像を転写ドラムに固定された複写紙上に転写させてトナー像を熱定着させる方法（転写ドラム方式）がとられていた。しかし、近年、この転写ドラム方式に替わって、中間転写ベルトを用いたカラー画像の形成方法、即ち、感光ドラムに形成されたトナー画像を一度中間転写ベルト上に静電的に転写させ、その後複写紙に再転写し熱定着させた後カラー画像を得る方法が開発されている。

【0004】この方法に於いて、中間転写ベルトとしては、機械的特性、耐熱性、ベルトの寸法安定性や表面の平滑性等の特性が必要であり、ポリイミド樹脂製のものが使用されている。

【0005】ところで、中間転写ベルトへのトナー画像の転写に於いて、この中間転写ベルトとしては、静電気が用いられることからその表面に電荷を印加してトナー像を静電的に転写することが可能であること、及び、転写ベルトに発生する静電気を容易に除去できること（即ち、絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備えていること）、更に、ベルト各部に於ける体積抵抗率等のバラツキが小さいことが必要である。従って、このような中間転写ベルトとして、導電剤が分散混入された種々のものが提案されている。

【0006】例えば、特許第2560727号には、カーボンブラックを含有し表面抵抗率（ Ω/\square ）が 10^7 から 10^{15} の範囲にある芳香族ポリイミドフィルムからなる中間転写ベルトが提案されている。このような表面抵抗率の中間転写ベルトは、確かにベルトに発生する静電気を除去するのに有効である。又、特開平5-77252号公報には、導電性微粉末を含有し、体積抵抗率が $1\sim 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 、体積抵抗率の最大値が最小値の $1\sim 10$ 倍の中間転写ベルトが提案されている。

【0007】しかしながら、本発明者らがこの転写ベルトについて試験したところ、導電性微粒子を含有するベルトの表面抵抗率や体積抵抗率が、驚くべきことに印加電圧によって大きく変化することが判明した。更に、高電圧を印加すると、これらの抵抗率が低下するという問題があることが明らかになった。

【0008】この原因については定かでないが、以下の理由によるものと推測される。即ち、中間転写ベルトは、適度の表面抵抗率と体積抵抗率とを具備することにより、静電的にトナー像をベルト上に転写できると同時に、発生した静電気を容易に除去できることが必要であるが、このような性能を発揮するためには、絶縁材料と導電材料の中間的な特性を有すること、即ち半導体的な特性を有することが必要である。転写ベルトに要求されるこのような特性は、絶縁材料であるポリイミド樹脂に導電性微粒子を分散させることにより取得することができるが、元々このような特性は電気抵抗的に準安定領域に相当するものであると考えられる。そして、この結果、例えば体積抵抗率が印加電圧によって大きく変化したり、高電圧を印加することによって抵抗率が大きく変化するような挙動が起こるものと推測される。

【0009】何れにしても、このようなベルトでは、高品質の転写画像を再現性良く取得することは困難であるという問題が残る。

【0010】又、電子写真複写機或いはレーザービームプリンターに使用される中間転写ベルト以外でも、印加された電圧によって抵抗率が大きく変化するようなもの

では、種々の問題が発生し得ると推察される。

【0011】そこで、絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備え、且つ、部分的な抵抗率のバラツキが少なく、しかも、印加電圧に対して抵抗率の変化が少ないポリイミド樹脂、特にポリイミド管状物を提供するべく、カーボンブラックの良好な分散状態を容易に得る方法の確立が求められている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】このような問題点に鑑み、本発明の課題は、カーボンブラックの分散性が良好なポリイミド前駆体溶液、及び、この前駆体溶液を容易に製造する方法を提供すること、並びに、カーボンブラックの分散性が良好なポリイミド管状物を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、アミン化合物の存在下でカーボンブラックを分散させることにより、この課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、本発明は、カーボンブラックをアミン化合物の存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液とし、カーボンブラック分散溶液とポリアミック酸とを混合するカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造方法を提供する。又、本発明は、カーボンブラックをアミン化合物の存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液とし、カーボンブラック分散溶液中でポリアミック酸を重合させるカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造方法を提供する。更に、本発明は、アミン化合物がジアミン化合物であるカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造方法を提供する。又、本発明は、カーボンブラックをアミン化合物の存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液とし、該カーボンブラック分散溶液とポリアミック酸とを混合して製造されたカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液、又は、該カーボンブラック分散溶液中でポリアミック酸を重合して製造されたカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液を提供する。更に、本発明は、該カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液がイミド転化されてなるポリイミド樹脂が、管状に成形されてなるポリイミド管状物を提供する。

【0015】そして、本発明のポリイミド前駆体溶液の製造方法では、カーボンブラックをアミン化合物の存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液を製造した後に、カーボンブラック分散溶液とポリアミック酸とを配合するので、カーボンブラックの分散が良好なポリイミド前駆体溶液を容易に製造することができる。又、本発明のポリイミド前駆体溶液の製造方法では、カーボンブラックをアミン化合物の存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液を製造した後に、カーボンブラック分散溶液中でポリアミック酸を重合させるので、カーボンブ

ラックの分散が良好なポリイミド前駆体溶液を容易に製造することができる。更に、本発明のポリイミド前駆体溶液の製造方法では、アミン化合物がジアミン化合物であるので、イミド転化された後のポリイミド樹脂の物性が制御しやすい。又、本発明のポリイミド管状物では、カーボンブラックをアミン化合物の存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液を製造した後に、カーボンブラック分散溶液とポリアミック酸とを配合することによって製造されたポリイミド前駆体溶液がイミド転化されてなるポリイミド樹脂が、管状に成形されてなるので、カーボンブラックの分散が良好であり、電気特性や機械物性等が良好である。更に、本発明のポリイミド管状物では、カーボンブラックをアミン化合物の存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液を製造した後に、カーボンブラック分散溶液中でポリアミック酸を重合させることによって製造されたポリイミド前駆体溶液がイミド転化されてなるポリイミド樹脂が、管状に成形されてなるので、カーボンブラックの分散が良好であり、電気特性や機械物性等が良好である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に於いて用いられるカーボンブラックは、特に限定されず、任意のカーボンブラックを用いることができる。とりわけ、分散がより容易になるという観点から、例えば、ファネスブラック法で製造される酸性カーボンブラック等が好適に使用され、更には、カーボンブラックのDBP吸収量が40cm³以上90cm³以下のものが好ましい。ここで、DBP吸収量とは、カーボンブラック100gに対するジブチルフタレートの吸収量のことであり、該吸収量は、JIS K6217に従って測定される。

【0017】DBP吸収量が40cm³～90cm³のカーボンブラックでは、各部に於ける抵抗率のバラツキが少なく、しかも、印加電圧に対する抵抗率の変化が小さいポリイミド樹脂（例えば、ポリイミド管状物）を製造することが容易になる。即ち、DBP吸収量が小さくなると、該カーボンブラックの微細分散が難しくなり、中でも40cm³未満のカーボンブラックを使用すると、製造されたポリイミド樹脂の各部に於ける抵抗率のバラツキが大きくなり、好ましくない。一方、DBP吸収量が大きくなると、微細分散には有利であるが、製造されたポリイミド樹脂の印加電圧に対する体積抵抗率の変化が大きくなり、中でも90cm³を越えるカーボンブラックは好ましくない。

【0018】又、カーボンブラックは、通常一次粒子径が10nm～50nm程度の粒子が使用されるが、これらの一次粒子は二次凝集して粗大化する。本発明でいうメジアン径、及び、最大粒子径等は、通常、二次凝集粒子の粒子径を意味するものである。この粒子径は、例えば島津製作所製のレーザー回折式粒度測定装置SALD

ー2100や、堀場製作所製のレーザー回折／散乱式流度分布測定装置LA-920を使用して測定することができる。

【0019】そして、このカーボンブラックをアミン化合物の存在下、溶媒中で分散させる。ここで用いられる溶媒は、特に限定されないが、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、フェノール類等の有機極性溶媒を用いることができる。これらの溶媒は、ポリイミド樹脂前駆体を溶解するので好ましく使用される。又、これらの溶媒にはキシレン、ヘキサン、トルエン等の炭化水素類等を混合することもできる。

【0020】ここで、カーボンブラックと、溶媒との比率は、特に限定されないが、例えば、ゲル化を抑制し、且つ、良好な分散を得やすいとの観点から、溶媒100重量部に対して、カーボンブラック20重量部以下、中でも5〜15重量部が好ましい。

【0021】又、アミン化合物は、特に限定されず、例えば、アニリン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の一級アミン化合物、N-メチルアニリン、ピペリジン、ピロール等の二級アミン化合物、トリエチルアミン、ピリジン等の三級アミン化合物等が用いられる。中でも、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミン化合物は、酸無水物を添加することにより、ポリイミド前駆体の分子量を容易に調整できるので好適に用いられる。

【0022】アミン化合物の添加量は、特に限定されないが、好ましくは、溶媒100重量部に対して0.01〜20.0重量部、より好ましくは、0.02〜2.0重量部が好ましい。20.0重量部を越えるとカーボンブラックの分散が悪くなり、一方、0.01重量部以下となると、アミン化合物添加の効果が得難くなる。

【0023】尚、本発明に於いては、カーボンブラック、溶媒、アミン化合物の添加の順序は、特に限定されないが、溶媒とアミン化合物とを配合した後に、カーボンブラックを添加して混合物を得る順序が好ましい。かかる添加の順序であれば、より好ましいカーボンブラックの分散が得られる。

【0024】そして、カーボンブラックと溶媒とアミン化合物との混合物は、一般的に用いられる分散、攪拌装置によって、カーボンブラックの分散がなされる。分散、攪拌装置は特に限定されないが、例えば、媒体攪拌型湿式粉碎機や攪拌混合型分散機等が用いられる。

【0025】本発明のカーボンブラック分散溶液の製造方法に於いては、アミン化合物の存在下で分散を行うので、攪拌混合型分散機等によって、容易に、且つ、短時間でカーボンブラックを分散させることが可能である。

【0026】そして、本発明の方法によって製造されたカーボンブラック分散溶液では、カーボンブラックの分

散状態は良好で、例えば、そのメジアン径は、100nm以下であり、又その最大粒子径は500nm以下である。

【0027】アミン化合物の存在下でカーボンブラックの分散性が良好となることについて、その作用は明らかではないが、例えば、アミン化合物とカーボンブラック表面の酸性基が水素結合や酸塩基相互作用を形成することによって、カーボンブラックの有機溶媒に対する親和性が向上し、カーボンブラックの分散性が向上するものと推察される。

【0028】このようにして製造されたカーボンブラック分散溶液は、ポリイミド樹脂の前駆体溶液（ポリアミック酸等のイミド転化前の溶液）であるカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造に使用される。即ち、ポリイミド前駆体溶液中にカーボンブラックが分散されてなるカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液を、容易に製造するために使用される。以下、カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造方法について説明する。

【0029】本発明に於いて、ポリイミド前駆体とは、イミド転化させてポリイミド樹脂となる物質で、例えば、テトラカルボン酸二無水物、或いは、その誘導体と、ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させて得ることことができる。

【0030】このテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、或いは、これらのテトラカルボン酸エステルやテトラカルボン酸類の混合物を挙げることができる。一方、ジアミン化合物としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等を挙げることができる。又、有機極性溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、フェノール類等を例示することができる。更に、この溶媒にはキシレン、ヘキサン、トルエン等の炭化水素類等を混合することもできる。

【0031】本発明のカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造方法、即ち本発明のカーボンブラック分散溶液を含むポリイミド前駆体溶液の製造方法としては、図1に例示するように種々の方法が考えられる。具体的には、カーボンブラック分散溶液に、別途製造したポリアミック酸を添加する方法（図1（2））、カーボンブラック分散溶液に、テトラカルボン酸二無水物誘導体等の酸モノマーと、ジアミン化合物等のアミンモノマーとを添加し、重合する方法（図1（3））、カーボンブラック分散溶液を製造する際に用いるアミン化合物を、例えば芳香族ジアミン等の、ポリアミック酸の形成に於いてアミンモノマーとして反応可能な化合物とし、

カーボンブラック分散溶液に酸モノマーを添加し、重合する方法(図1(4))等をその代表例として挙げることができる。

【0032】図1(2)の方法では、従来法と比較して、媒体攪拌型湿式粉碎機の運転時間が短くできるという利点があり、図1(3)の方法では、媒体攪拌型湿式粉碎機の運転時間が短くできる上に、ポリイミド前駆体の重合工程とカーボンブラック粉碎工程が、同一の容器で行えるため作業性が向上するという利点がある。更に、図1(4)の方法では、媒体攪拌型湿式粉碎機の運転時間が短くできる上に、ポリイミド前駆体の重合工程とカーボンブラック分散工程が、同一の容器で行えるため作業性が向上するという利点に加えて、ポリイミド前駆体樹脂の分子量を大きくできるため、ポリイミド樹脂の機械的特性に優れるという利点がある。

【0033】この製造方法によるカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液では、カーボンブラックの分散性は良好であり、カーボンブラック分散液の際と略同様に、そのメジアン径は、100nm以下であり、又その最大粒子径は500nm以下である。そして、このカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液は、例えば、ポリイミド管状物の材料として使用される。本発明のポリイミド管状物は、カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液がイミド転化してなるポリイミド樹脂が、管状に成形されてなるものである。

【0034】このイミド転化、及び、管状物の成形は、従来からの方法、例えば、カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液を金型等の型の表面に塗布し、イミド転化させる方法等を用いることができる。具体的には、例えば円筒状の金型の外表面にカーボンブラックを含有するカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液を塗布した後に、これを加熱オープンに入れ加熱乾燥処理する。この加熱乾燥処理によってカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の溶媒が揮発するとともに、ポリアミク酸の分子内縮合反応によってイミド転化反応が起こる。この加熱乾燥処理条件は、カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の溶媒の種類、溶液の塗布厚み等によって変わるが、急激に加熱温度を上げるよりも、段階的に昇温・加熱する方法が適している。

【0035】例えば、第一段階の加熱乾燥処理として、先ず、約100～150℃の温度範囲で、数十分から数時間かけて加熱処理する。次いで、第二段階の加熱乾燥処理として、200℃前後～400℃前後まで数時間かけて段階的に昇温し、イミド転化反応を完結させる。この第二段階の加熱処理に先立って、金型を一度冷却して被処理体(ポリイミド前駆体とポリイミド樹脂との中間体)を金型から部分的に剥離させても良い。この剥離により、第二段階に於ける溶媒やイミド転化反応により生成する縮合水の揮発が容易になり、膨れ等の少ない寸法の略均一なベルトを製造することができる。そして、第

二段階の加熱処理の後、金型を加熱処理炉から取り出し冷却してから、被処理体をポリイミド管状物として金型から抜き取る。

【0036】このようにして得られた本発明のポリイミド管状物は、カーボンブラックの分散が良好であり、部分的な抵抗のばらつきが少ない。又、ポリイミド樹脂にカーボンブラックが含まれることから絶縁材料と導電材料との中間的な特性を備え、しかも、印加電圧に対して抵抗率の変化が少ないという効果を奏する。具体的には、10Vの電圧を印加して測定した体積抵抗率が $10^{14} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、又100Vの電圧を印加して測定した体積抵抗が、 $10^{13} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ となる。そして、10Vと100Vとでの体積抵抗率の差が $1.0 \sim 2.0 \log \Omega \cdot \text{cm}$ となり、印加電圧に対しての抵抗率の変化が小さくなる。そして、本発明のポリイミド管状物では、例えば中間転写ベルトとして用いた際、印加電圧の変化による体積抵抗率の変化が小さいので、電圧変動によって転写電流が大きく変わることが少なく、その結果、転写不良、色むら、色抜け等が生じ難く、良好な画像を得やすくなる。

【0037】以下、本発明の実施例について説明する。(実施例1、カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造-1、図1(2)の方法) N-メチル-2-ピロリドン90重量部に対し、パラフェニレンジアミン0.2重量部を溶解し、カーボンブラック10重量部を加えて、分散前の溶液を得た。次に、媒体攪拌型湿式粉碎機のベッセル内に直径1.0mm、真比重6.0のジルコニア製媒体を充填率70%になるように充填した。そして、連結したスラリー供給タンクに、前記分散前の溶液を全量仕込み、移送ポンプによりスラリーをベッセル内に供給した。ベッセル内をローター回転速度6m/秒、平均滞留時間5分で攪拌しながら、カーボンブラックをポリアミク酸溶液中で微粉碎、分散させた。このカーボンブラック分散溶液のカーボンブラックの粒度を、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定したところ、メジアン径は78nm、最大粒子径は131nmであった。次に、このカーボンブラック分散溶液に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとからなるポリアミク酸のN-メチル-2-ピロリドン溶液を、カーボンブラック分散液30重量部に対して70重量部添加して、攪拌混合型分散機で更に24時間攪拌し、カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液を得た。このカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液のカーボンブラックの粒度を、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定したところ、メジアン径は85nm、最大粒子径は172nmであった。

【0038】(実施例2、カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造-2、図1(3)の方法) 実施例1と同様にして得られたカーボンブラック分散溶液80

重量部に対して、アミンモノマーとしてパラフェニレンジアミンを5重量部と、酸モノマーとして3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物15重量部とを添加して、攪拌混合機で更に24時間攪拌して、カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液を得た。このカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液のカーボンブラックの粒度を、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定したところ、メジアン径は91 nm、最大粒子径は150 nmであった。

【0039】(実施例3、カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造-3、図1(4)の方法) N-メチル-2-ピロリドン80重量部に対し、パラフェニレンジアミン4重量部を溶解し、カーボンブラック4重量部を加えて、攪拌混合分散機で24時間攪拌し、カーボンブラック分散溶液を得た。このカーボンブラック分散溶液のカーボンブラックの粒度を、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定したところ、メジアン径は96 nm、最大粒子径は175 nmであった。次に、このカーボンブラック分散溶液に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物12重量部を添加して、更に12時間攪拌しカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液を得た。このカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液のカーボンブラックの粒度を、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定したところ、メジアン径は97 nm、最大粒子径は172 nmであった。

【0040】(実施例4、ポリイミド管状物の製造) 外形250 mm、長さ500 mmのアルミニウム製金型の表面に実施例3で得られたカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液を塗布した後、内径252 mmのリング状ダイスを金型の外側に通過させ、金型の表面にポリイミド樹脂前駆体溶液塗布膜を形成した。熱風乾燥機中で、100℃で30分間保持し、次いで120℃で1時間、更に200℃で1時間乾燥した。次いで金型を熱風乾燥機から取り出し常温まで冷却した後、外形249 mm、長さ500 mmのアルミ製金型に挿入し、250℃に加熱した熱風乾燥機に入れた。次いで熱風乾燥機の温度を1時間かけて350℃に昇温した後、1時間保持した。その後、熱風乾燥機から取り出し、室温まで冷却した後、管状膜を金型から分離し、内径250 mm、長さ400 mm、厚み80 μmのポリイミド管状物を得た。この管状物の電気抵抗をデジタル超高抵抗/微細電流計で測定したところ、10 Vの電圧を印加して測定した体積抵抗率は11.71 $\log \Omega \cdot \text{cm}$ で、100 Vの電圧

を印加して測定した体積抵抗率は10.31 $\log \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0041】(比較例1、カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造、図1(1)の方法) 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとからなるポリアミク酸のN-メチル-2-ピロリドン溶液86重量部に、N-メチル-2-ピロリドン11重量部添加し、更に、カーボンブラック3重量部を加えて、分散前の溶液を得た。次に、媒体攪拌型湿式粉碎機のベッセル内に直径1.0 mm、真比重6.0のジルコニア製媒体を充填率70%になるように充填した。そして、この媒体攪拌型湿式粉碎機に連結したスラリー供給タンクに、分散前の溶液を全量仕込み、移液ポンプによりスラリーをベッセル内に供給した。ベッセル内をローター回転速度10 m/秒の速度で攪拌しながら、カーボンブラックをポリアミク酸溶液中で微粉碎、分散させた。又、その際、ベッセルの周囲を水で冷却して高速攪拌によるスラリー液の温度上昇が40℃以下になるようにした。又、ベッセル内でのスラリーの平均滞留時間が30分になるように運転した。このようにして得られた、カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液のカーボンブラックの粒度を、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定したところ、メジアン径は92 nm、最大粒子径は877 nmであった。

【0042】(比較例2、ポリイミド管状物の製造) 実施例3で得られたカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液のかわりに、比較例1で得られたカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液を用いた以外は、実施例4と同様にしてポリイミド管状物を製造した。このポリイミド管状物の電気抵抗をデジタル超高抵抗/微細電流計で測定したところ、10 Vの電圧を印加して測定した抵抗率は9.41 $\log \Omega \cdot \text{cm}$ で、100 Vの電圧を印加して測定した抵抗率は7.01 $\log \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

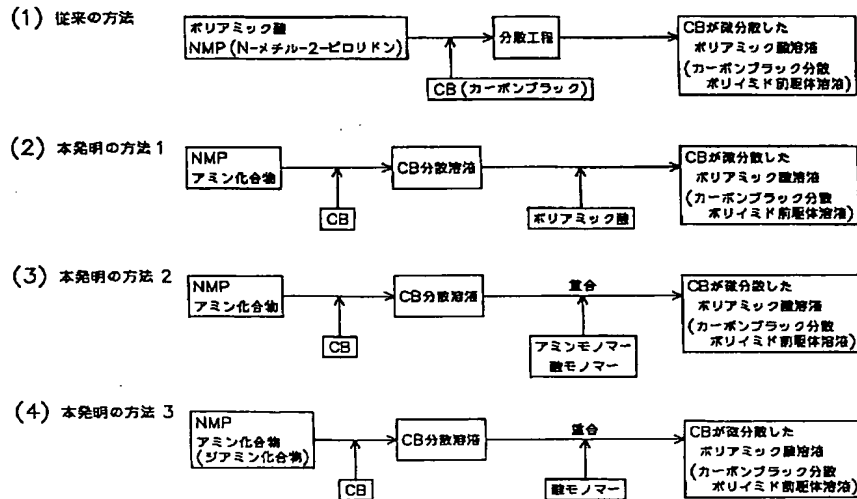
【0043】

【発明の効果】本発明のポリイミド前駆体溶液の製造方法では、カーボンブラックをアミン化合物の存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液とし、該カーボンブラック分散溶液とポリアミク酸とを配合するので、カーボンブラックの分散が良好なポリイミド前駆体溶液を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】カーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液の製造過程。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード (参考)
G 0 3 G 15/16		G 0 3 G 15/16	4 J 0 0 2
15/20	1 0 2	15/20	1 0 2
// B 2 9 K 79:00		B 2 9 K 79:00	
B 2 9 L 23:00		B 2 9 L 23:00	

(72)発明者 山田 弘志
滋賀県大津市一里山5丁目13番13号 株式
会社アイ・エス・ティ内

(72)発明者 加藤 美佳
滋賀県大津市一里山5丁目13番13号 株式
会社アイ・エス・ティ内

F ターム (参考) 2H033 AA23 AA31 BA12 BA13 BE03
2H200 FA01 FA02 FA05 FA13 GA23
GA34 GA44 GB22 JA01 JC03
JC04 JC15 JC16 JC17 JC18
MA04 MA14 MA17 MA20 MB02
MB04 MB10 MC15 MC20 NA02
NA09
4F070 AA55 AC04 AC46 AC90 AE05
AE28 CA02 CB11
4F071 AA60 AB03 AC12 AE16 AE18
AF38 AG28 AG29 AH16 BA02
BB02 BB12 BC05
4F205 AA40 AB13 AB18 AC05 AE03
AG08 AH33 GA06 GB01 GW06
4J002 CM041 DA036 EN027 EN067
EN077 EU047 FD106 GM01
GQ00